DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv. **Image available** WPI Acc No: 1993-019690/199303 XRAM Acc No: C93-008902 XRPX Acc No: N93-015113 Toner for developing electrostatic images - contains surface treated hydrophobic titanium oxide particles which give toner stable charging characteristics under varying conditions Patent Assignee: CANON KK (CANO) Inventor: FUJITA R; OKADO K; TAKIGUCHI T; OKADA K Number of Countries: 006 Number of Patents: 012 Patent Family: Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week EP 523654 A1 19930120 EP 92112065 A 19920715 199303 JP 5019528 A 19930129 JP 91199903 A 19910716 199309 A 19930212 JP 91211340 JP 5034984 A 19910730 199311 JP 5188633 A 19930730 JP 92189491 A 19920716 199335 A 19940121 JP 92191415 JP 6011886 A 19920626 199408 A 19970218 US 92913018 US 5604071 A 19920714 199713 US 95393041 A 19950223 EP 523654 B1 19970305 EP 92112065 DE 69217755 E 19970410 DE 617755 A 19920715 199714 A 19920715 199720 EP 92112065 A 19920715 B2 19971112 JP 92189491 JP 2675950 A 19920716 199750 B2 19980930 JP 92191415 JP 2805417 A 19920626 199844 JP 3044410 B2 20000522 JP 91199903 A 19910716 200029 JP 3168346 B2 20010521 JP 91211340 A 19910730 200130 Priority Applications (No Type Date): JP 92191415 A 19920626; JP 91199903 A 19910716; JP 91211340 A 19910730; JP 91213053 A 19910731 Cited Patents: DE 3711922; EP 237038; FR 2537987; US 4061503; US 4943506 Patent Details: Patent No Kind Lan Pq Main IPC Filing Notes A1 E 33 G03G-009/097 Designated States (Regional): DE FR GB IT JP 5019528 A 8 G03G-009/08 JP 5034984 A 10 G03G-009/097 JP 5188633 A 14 G03G-009/08 JP 6011886 A 11 G03G-009/08 US 5604071 A 19 G03G-009/08 Cont of application US 92913018 B1 E 38 G03G-009/097

Abstract (Basic): EP 523654 A

DE 69217755 E

JP 2675950 B2

JP 2805417 B2

JP 3044410 B2

JP 3168346 B2

Designated States (Regional): DE FR GB IT

13 G03G-009/08

11 G03G-009/08

8 G03G-009/08

9 G03G-009/08

A toner for developing electrostatic images contains (i) resin particles contg. colourant, and (ii) fine titanium oxide powder which has been made hydrophobic by treatment in an aq. medium. The powder has an average particle dia. of 0.001-0.2 microns and a hydrophobicity of 20-80%.

G03G-009/097 Based on patent EP 523654

Previous Publ. patent JP 5188633

Previous Publ. patent JP 6011886

Previous Publ. patent JP 5019528

Previous Publ. patent JP 5034984

USE/ADVANTAGE - The toner is used in electrophotography, electrostatic recording and electrostatic printing. The toner has a stable triboelectric chargeability in varying temp. and humidity conditions, and gives fog-free sharp images. The toner has a superior running ability.

Dwg.1/2

Abstract (Equivalent): EP 523654 B

A toner for developing an electrostatic image, comprising colourant-containing resin particles and a fine titanium oxide powder having been made hydrophobic in an aqueous medium; the fine titanium oxide powder having a volume average particle diameter of from 0.001 micron m to 0.2 micron m and a hydrophobicity from 20% to 80%.

Dwg.0/2

Abstract (Equivalent): US 5604071 A

A toner for developing an electrostatic image, comprising colourant-contg. resin particles and a hydrophobic fine titanium oxide powder, the hydrophobic fine titanium oxide powder having an average particle dia. of from 0.001 mu m to 0.2 mu m, a hydrophobicity of from 20% to 80% and a light transmittance of not less than 40% to light with a wavelength of 400 nm when the hydrophobic fine titanium oxide powder is dispersed in an ethanol solvent in a concentration of 1% by wt., where the colourant-contg. resin particles contain a binder resin, a colourant and a negative charge control agent, and the hydrophobic fine titanium oxide powder having been obtd. by dispersing hydrophilic fine titanium oxide powder in an aqueous medium comprised mainly of water to provide prim. particles and then adding a coupling agent to the aqueous medium to make the dispersed particles hydrophobic in the aqueous medium and prevent coalescence.

Dwg.1/2

Title Terms: TONER; DEVELOP; ELECTROSTATIC; IMAGE; CONTAIN; SURFACE; TREAT; HYDROPHOBIC; TITANIUM; OXIDE; PARTICLE; TONER; STABILISED; CHARGE; CHARACTERISTIC; VARY; CONDITION

Derwent Class: A89; E11; E32; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08; G03G-009/097

International Patent Class (Additional): C09C-001/36; G03G-009/087;
G03G-009/09

File Segment: CPI; EPI; EnqPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; E05-E; E35-K01; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0037 0038 0231 0495 0502 0530 0537 1288 1306 1315 1384 1405 1428 1479 2150 2326 2332 2430 2437 2440 2482 2499 2504 2511 2541 2542 2556 2564 2588 2651 2726 2728 2729 2806 2808 3013 3034 3152 3181 3251

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 034 04- 05- 051 074 075 076 077 081 082 104 106 107 143 146 155 157 163 168 169 229 239 27& 344 368 38- 386 392 393 394 397 431 436 443 445 466 47& 472 475 477 479 50& 512 516 517 53& 532 533 535 575 59& 592 593 609 658 659 725 726

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A422 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782 M903 M904 M910 Q348 R036 R01966-M

02 B414 B514 B711 B712 B713 B720 B741 B742 B743 B751 B831 C017 G010 G100 H401 H481 H713 H721 H722 H723 J011 J271 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250 M262 M272 M281 M282 M283 M313 M320 M321 M332 M342 M361 M391 M411 M510 M520 M530 M531 M540 M620 M782 M903 M904 Q348 R036 9303-B0401-M

03 H714 H721 J0 J011 J1 J171 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M281 M320 M416 M620 M630 M782 M903 M904 Q348 R036 9303-B0402-M

Derwent Registry Numbers: 1966-U Specific Compound Numbers: R01966-M

Generic Compound Numbers: 9303-B0401-M; 9303-B0402-M

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-11886

(43)公開日 平成6年(1994)1月21日

(51) Int.Cl.⁵

識別配号 庁内整理番号 FΙ

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08

G03G 9/08

374

371

審査請求 未請求 請求項の数6(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平4-191415	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社
(22)出願日	平成4年(1992)6月26日		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
		(72)発明者	▼瀧▲ロ 剛 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
		(72)発明者	ノン株式会社内 岡戸 謙次
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72)発明者	藤田 亮一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
			ノン株式会社内
	·	(74)代理人	弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 トナー

(57)【要約】

【目的】 帯電の安定性に優れ、流動性が改善されたト ナーを提供することにある。

【構成】 酸化チタンを含有する重量平均粒径5~10*

 $C_{\mathbf{A}}H_{\mathbf{z}\mathbf{n}+1}-S_{\mathbf{i}}-(O_{\mathbf{m}}H_{\mathbf{z}\mathbf{m}+1})_{\mathbf{s}}$

*μmのトナーであって、酸化チタンが、水系中でシリコ ンオイル又はシリコンワニスで表面処理された後、下記 一般式(1)で表わされるカップリング剤

(I)

【化9】

、 (n=4~12, m=1~3) により、酸性又は塩基性

するトナーである。

努囲気下の気相中で処理されたものであることを特徴と

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化チタンを含有する重量平均粒径5~ 10 µmトナーであって、酸化チタンが、水系中でシリ*

$$C_nH_{2n+1}-S_i-(-OC_mH_{2m+1})_s$$

(n=4~12, m=1~3) により、酸性又は塩基性 雰囲気下の気相中で処理されたものであることを特徴と するトナー。

【請求項2】 前記シリコンオイル又はシリコンワニス の処理量が、酸化チタン100重量部に対して0.1~ 10重量部であり、前記カップリング剤の処理量が、酸 10 化チタン100重量部に対して5~30重量部であるこ とを特徴とする請求項1に記載のトナー。

$$C_nH_{2n+1}-S_i-OC_mH_{2m+1}$$
) s

(n=4~1~2, m=1~3)を水系中で加水分解しな がら処理された、平均粒径0.01~0.2 µm、疎水 化度40~80%の酸化チタンであることを特徴とする トナー。

【請求項5】 前記カップリング剤の処理量が、酸化チ タン100重量部に対して1~50重量部であることを 特徴とする請求項4に記載のトナー。

前記酸化チタンが、400mmにおける 【請求項6】 光透過率が40%以上であることを特徴とする請求項4 に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

[0 0 0 1]

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真、静電記録、 静電印刷等における静電荷像を現像するためのトナーに 関する。

[0002]

【従来の技術】静電手段によって光導電材料の表面に像 30 を形成し現像することは従来周知である。

【0003】即ち米国特許第2,297,691号明細 啓、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-2 4748号公報等、多数の方法が知られているが、一般 には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上 に電気的潜像を形成し、次いで該潜像上にトナーと呼ば れる極く微細に粉砕された検電材料を付着させることに よって静電潜像に相当するトナー像を形成する。

【0004】次いで必要に応じて紙の如き画像支持体表 面にトナーを転写した後、加熱、加圧或は溶剤蒸気など 40 により定着し複写物を得るものである。又トナー画像を 転写する工程を有する場合には、通常残余のトナーを除 去するための工程が設けられる。

【0005】電気的潜像をトナーを用いて可視化する現 像方法は、例えば、米国特許第2, 221, 776号明 細書に記載されている粉末雲法、同第2,618,55 2号明細書に記載されているカスケード現像法、同第 2, 874, 063号明細書に記載されている磁気プラ シ法、及び同第3,909,258号明細書に記載され *コンオイル又はシリコンワニスで表面処理された後、下 記一般式(I)で表わされるカップリング剤 【化1】

(I)

※【請求項3】 前記酸化チタンが、平均粒径0.01~ 0. 2 μm、疎水化度が40~80%、400 nmにお ける光透過率が40%以上であることを特徴とする請求 項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 酸化チタンを含有するトナーであって、 酸化チタンが、下記一般式(I)で表わされるカップリ ング剤

【化2】

(I)

【0006】これらの現像法に適用されるトナーとして は一般には熱可塑性樹脂に着色剤を混合分散後、微粉化 したものが用いられる。熱可塑性樹脂としては、ポリス チレン系樹脂が最も一般的であるが、ポリエステル系樹 脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂 20 等も用いられる。着色剤としてはカーボンブラックが最 も広く使用され、又磁性トナーの場合は、酸化鉄系の黒 色の磁性粉が多く用いられる。いわゆる二成分系現像剤 を用いる方式の場合には、トナーは通常ガラスビーズ、 鉄粉などのキャリア粒子と混合されて用いられる。

【0007】紙などの最終複写画像形成部材上のトナー 像は、熱、圧力等により支持体上に永久的に定着され る。従来より、この定着工程は熱によるものが多く採用 されている。

【0008】又トナー画像を転写する工程を有する場合 には、通常、感光体上の残余のトナーを除去するための 工程が設けられる。

【0009】近年、複写機等においてモノカラー複写か らフルカラー複写への展開が急速に進みつつあり、2色 カラー複写機やフルカラー複写機の検討及び実用化も大 きくなされている。例えば「電子写真学会誌」Vol 22, No. 1 (1983) や「電子写真学会誌」Vo 25, No. 1, P52 (1986) のごとく色再 現性、階調再現性の報告もある。

【0010】しかしテレビ、写真、カラー印刷物のよう に実物と直ちに対比されることはなく、又、実物よりも 美しく加工されたカラー画像を見なれた人々にとって は、現在実用化されているフルカラー電子写真画像は必 ずしも満足しうるものとはなっていない。

【0011】フルカラー電子写真法によるカラー画像形 成は一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの 3色のカラートナーを用いて全ての色の再現を行うもの である。

【0012】その方法は、先ず原稿からの光をトナーの 色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して ている導電性磁性トナーを用いる方法などが知られてい 50 光導電層上に静電潜像を形成させ、次いで現像、転写工

---1558---

程を経てトナーを支持体に保持させる。この工程を順次 複数回行い、レジストレーションを合わせつつ、同一支 持体上にトナーを重ね合わせた後、一回の定着によって 最終のフルカラー画像を得る。

. 【0013】一般に現像剤がトナーとキャリアとからな るいわゆる二成分系の現像方式の場合において現像剤 は、キャリアとの摩擦によってトナーを所要の帯電量及 び帯電極性に帯電せしめ、静電引力を利用して静電像を 現像するものであり、従って良好な可視画像を得るため には、主としてキャリアとの関係によって定まるトナー 10 の摩擦帯電性が良好であることが必要である。

【0014】今日上記の様な問題に対してキャリアコア 剤、キャリアコート剤の探索やコート量の最適化、或は トナーに加える電荷制御剤、流動性付与剤の検討、更に は母体となるパインダーの改良などいずれも現像剤を構 成するあらゆる材料において優れた摩擦帯電性を達成す べく多くの研究がなされている。

【0015】例えば帯電性微粒子のごとき帯電補助剤を トナーに添加する技術として、特公昭52-32256 号公報、特開昭56-64352号公報には、トナーと 逆極性の樹脂微粉末を、又特開昭61-160760号 公報にはフッ素含有化合物をそれぞれ現像剤に添加し、 安定した摩擦帯電性を得るという技術が提案されており 今日でも多くの帯電補助剤の開発が行なわれている。

【0016】更に上配のごとき帯電補助剤を添加する手 法としては色々工夫されている。例えばトナー粒子と帯 電補助剤との静電力あるいは、ファンデルワールス力等 によりトナー粒子表面に付着せしめる手法が一般的であ り、撹拌、混合機等が用いられる。しかしながら該手法 においては均一に添加剤をトナー粒子表面に分散させる ことは容易ではなく、又トナー粒子に未付着で添加剤同 士が凝集物となって、いわゆる遊離状態となった添加剤 の存在を避けることは困難である。この傾向は、帯電補 助剤の比電気抵抗が大きいほど、粒径が細かいほど顕著 となってくる。この様な場合、トナーの性能に影響が出 て来る。例えば、摩擦帯電量が不安定となり画像濃度が 一定せず、又カブリの多い画像となる。

【0017】或は連続コピー等を行うと帯電補助剤の含 有量が変化し初期時の画像品質を保持することが出来な い、などの欠点を有していた。

【0018】他の添加手法としては、トナーの製造時に 結着樹脂や着色剤と共に、あらかじめ帯電補助剤を添加 する手法がある。しかしながら、荷電制御剤の均一化が 容易でないこと、又実質的に帯電性に寄与するのは、ト ナー粒子表面近傍のものであり、又粒子内部に存在する 帯電補助剤や荷電制御剤は帯電性に寄与しないため、帯 電補助剤の添加量や表面への分散量等のコントロールが 容易ではない。又この様な手法で得られたトナーにおい てもトナーの摩擦帯電量が不安定であり前述のごとく現 像剤特性を満足するものを容易に得ることは出来ないな *50* チタンを含有する重量平均粒径5~10μmドナーであ

ど、帯電補助剤を使用するだけでは十分満足な品質のも のが得られていないのが実情である。

【0019】更に近年、複写機の髙精細、髙画質化の要 求が市場では高まっており、当該技術分野では、トナー の粒径を細かくして高画質カラー化を達成しようという 試みがなされているが、粒径が細かくなると単位重量当 りの表面積が増え、トナーの帯電気量が大きくなる傾向 にあり、画像濃度薄や、耐久劣化が懸念されるところで ある。加えてトナーの帯電気量が大きいために、トナー 同士の付着力が強く、流動性が低下し、トナー補給の安 定性や補給トナーへのトリボ付与に問題が生じてくる。

【0020】又、カラートナーの場合は、磁性体や、カ ーポンプラック等の導電性物質を含まないので、帯電を リークする部分がなく一般に帯電気量が大きくなる傾向 にある。この傾向は、特に帯電性能の高いポリエステル 系パインダーを使用したときにより顕著である。

【0021】又、特にカラートナーにおいては、下配に 示すような特性が強く望まれている。

(1) 定着したトナーは、光に対して乱反射して、色再 現を妨げることのないように、トナー粒子の形が判別出 来ないほどのほぼ完全溶融に近い状態となることが必要 である。

(2) そのトナー層の下にある異なった色調のトナー層 を妨げない透明性を有する着色トナーでなければならな

(3) 構成する各トナーはパランスのとれた色相及び分 光反射特性と十分な彩度を有しなければならない。

【0022】このような観点から多くの結着樹脂に関す る検討がなされているが未だ上記の特性を全て満足する トナーは開発されていない。今日当該技術分野において はポリエステル系の樹脂がカラー用結着樹脂として多く 用いられているが、ポリエステル系樹脂からなるトナー は一般に温湿度の影響を受け易く、低湿下での帯電量過 大、高湿下での帯電量不足といった問題が起こり、広範 な環境においても安定した帯電量を有するカラートナー の開発が急務とされている。

[0023]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述 の如き問題点を解決した静電荷現像用のトナーを提供す ることにある。

【0024】すなわち本発明の目的は温湿度等の環境に 左右されにくく、流動性が改善され、つねに安定した摩 擦帯電性を有する静電荷現像用のトナーを提供すること にある。

【0025】本発明の更なる目的は、カブリのない鮮明 な画像特性を有し、且つ耐久安定性に優れた静電荷現像 用のトナーを提供することにある。

[0026]

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、酸化

ΔŊ

って、酸化チタンが、水系中でシリコンオイル又はシリコンワニスで表面処理された後、下記一般式(I)で表わされるカップリング剤

剤 * C_nH_{2n+1}-Si-(OC_mH_{2m+1})₃

 $(n=4\sim12, m=1\sim3)$ により、酸性又は塩基性 雰囲気下の気相中で処理されたものであることを特徴と するトナーである(発明1)。

【0028】 更に、本発明は、酸化チタンを含有するトナーであって、酸化チタンが、上記一般式 (I) で表わされるカップリング剤を水系中で加水分解しながら処理 10された、平均粒径0.01~0.2 μ m、疎水化度40~80%の酸化チタンであることを特徴とするトナーである(発明2)。

【0029】これまでに、疎水化酸化チタンをトナーに 含有する例として、特開昭59-52255号公報にアルキルトリアルコキシシランで気相処理した酸化チタンを含有するトナーが提案されているが、酸化チタンの添加により確かに電子写真賭特性は向上しているものの、酸化チタンの表面活性は元来小さく処理の段階で合一粒子が生じたり、疎水化が不均一であったりで、必ずしも20フルカラートナーに適用した場合満足のいくものではなかった。

【0030】本発明者等は、トナーの帯電性の安定化および流動性の向上について鋭意検討した結果、上述の如き処理の施された酸化チタンが、均質な疎水化処理が行え、粒子同士の合一もないことを見出し、その酸化チタンを含有したトナーが帯電の安定性、流動性付与の点で

* [0027] 【化3]

(I)

極めて有効であることを見い出したのである。 【0031】まず、本発明1について説明する。

【0032】本発明1においては、シリコンオイル又はシリコンワニスで一次処理し凝集による合一粒子の発生を抑えた後に、残存する酸化チタン微粒子表面の親水性官能基をカップリング剤で化学結合により封鎖するために、凝集物がなくかつ均一に疎水化処理された酸化チタン微粒子が得られる。さらに、一般にアルコキシシランの反応性は低いために気相処理は高温下で行なわれる

が、その際酸あるいは塩基の存在により疎水化処理が一

層高い効率で進行することが見い出された。

【0033】すなわち、酸性又は塩基性雰囲気下でカップリング処理を行なうことにより、①カップリング剤の加水分解速度が上昇し、②カップリング剤と酸との間で高活性な中間体であるシリルエステルが生成しカップリング反応が促進される(II式参照)、あるいは③親水性官能基が塩基により活性化され、カップリング反応が促進される(III式参照)、といった効果が得られ、疎水化反応が極めて効率的に行なわれたものと考えられる。

[0034] (化4)

$$R_{1}-COOH + R_{3} \longrightarrow S i - OR_{5}$$

$$R_{4} \longrightarrow R_{4} \longrightarrow S i - OOCR_{1} + R_{5}OH$$

(高活性シリルエステル)

 $\begin{array}{c} R_{3} \longrightarrow S \text{ i OH } + \ O \longrightarrow \\ R_{4} \longrightarrow R_{4} \longrightarrow S \text{ i -O} \longrightarrow \\ R_{4} \longrightarrow R_{4} \longrightarrow S \text{ i -O} \longrightarrow \\ R_{4} \longrightarrow S \text{ i$

しかもカップリング処理後に溶剤除去工程が必要でなく、微粒子間の凝集が起こりにくく、光透過率の高い酸 化チタン微粒子を得ることができる。

【0035】したがって、本発明1においては、低粘性から高粘性まで非常に広い範囲でカップリング剤が選択でき帯電能、流動性付与の点で非常に有効である。

【0036】本発明1におけるカップリング剤は、一般式 (I) においてnは $4\sim12$ 、好ましくは $6\sim10$ 、mは $1\sim3$ 、好ましくは $1\sim2$ が良い。

【0037】ここでカップリング剤の一般式におけるnが4より小さいと、処理は容易となるが、疎水性が十分に達成できない。またnが13より大きいと疎水性は十分になるが、酸化チタン粒子同士の合一が多くなり、流動性付与能が低下してしまう。

【0038】またmは3より大きいと反応性が低下して 疎水化が十分に行われなくなってしまう。

【0039】シリコンオイルあるいはシリコンワニスの 処理量は酸化チタン100重量部に対して0.1~10 50

重量部、好ましくは $1\sim7$ 重量部であり、カップリング 剤の処理量は、酸化チタン100重量部に対して $5\sim3$ 0重量部とし、疎水化度を $40\sim80$ %、好ましくは $50\sim80$ %にすれば良い。

(II)

【0040】すなわち、疎水化度は40%より小さいと 高湿下での長期放置による帯電量低下が大きく、ハード 側での帯電促進の機構が必要で装置の複雑化となり、ま た疎水化度が80%を超えると酸化チタン自身の帯電コ ントロールが難しくなり、結果として低温下でトナーが チャージアップしてしまう。

【0041】またその粒径は流動性付与の点から0.01 \sim 0. 2μ mが良い。粒径が 0.2μ mより大きいと流動性不良によるトナー帯電が不均一となり、結果としてトナー飛散、カブリが生じてしまう。また 0.01μ mより小さいとトナー表面に埋め込まれやすくなり、トナー劣化が早く生じてしまい耐久性が逆に低下してしまう。この傾向は、本発明に用いられるシャープメルト性のカラートナーにおいてより顕著である。

【0042】本発明1において用いることのできる酸又 は塩基としては、シリコンオイル又はシリコンワニスお よびカップリング剤が熱分解しない温度領域において気 化し得るものであればなんでもよく、特に酸においては シリルエステルを形成するという点で有機酸が好まし い。具体的には、酸としては半酸、酢酸、トリフルオロ 酢酸、プロピオン酸およびそれらの誘導体などが挙げら れる。塩基としては、アンモニア、メチルアミン、ジメ チルアミン、トリメチルアミンおよびそれらの誘導体な どが挙げられる。

【0043】本発明1において酸化チタンの処理方法と しては、水系中で酸化チタンを機械的に一次粒径となる ように分散しながらシリコンオイルまたはシリコンワニ スで処理した後、水溶媒の蒸留除去あるいは濾過により 酸化チタンを取り出し、その後気相中でカップリング処 理を行なう。このカップリング処理方法としては一般の 乾式疎水化処理法を用いることができる。

【0044】例えば、酸又は塩基の存在下又は塩基の沸 点よりも高い温度条件で酸化チタンを激しく攪拌し、カ ップリング剤をそのままあるいは適当な溶剤で希釈して 20 一定の速度で滴下する。この場合、あらかじめ酸又は塩 基とカップリング剤とを混合しておき、いっしょに滴下 しても良い。

【0045】滴下終了後、しばらく温度を保ったまま攪 **拌を続け、カップリング処理は終了する。この方法以外** に、酸化チタン、カップリング剤、酸又は塩基および水* * 蒸気とを高温に設定された流動層反応容器中に不活性ガ スによって並流的に気送し、カップリング処理を行なう 方法がある。

10

【0046】本発明1に用いられる、シリコンオイルと しては、特に制約はないが一般式

[0047]

【化5】

$$CH_8$$
 CH_8 CH_8
 $R_1-S i O + (S i O)_n - S i - R_2$
 CH_8 CH_8 CH_8

(R₁, R₂ はCH₃ またはOHを表わす。) で表され るジメチルポリシロキサンタイプ、一般式

[0048]

【化6】

で表されるメチルハイドロジエンポリシロキサンタイ プ、一般式

[0049]

【化7】

で表されるメチルフェニルポリシロキサンタイプ、など が使用できる。さらに必要に応じて、アルキル変性、ア ミノ変性、エポキシ変性、エポキシ・ポリエーテル変 性、カルポキシル変性、メルカプト変性、アルコール変 性、フッ素変性等を行ってもよい。

【0050】上記シリコンオイルは、25℃における粘 度が50~1000センチストークスのものが好まし い。50センチストークス未満では揮発分が多く、処理 40 効果が長続きしない。

【0051】また1000センチストークスを超える と、水系中で均一処理が難しくなり、処理効率が極端に 悪化してしまう。

【0052】本発明に用いられるシリコンワニスも、2 5℃における粘度が50~1000センチストークスで あれば何ら構わない。

【0053】さらに本発明1においては、処理された酸 化チタンが固型分濃度0.1%でエタノール溶媒に分散 させた際の400nmの光長における光透過率が40% 50 化チタン100重量部に対して1~50重量部、好まし

以上であることも一つの特徴である。

【0054】すなわち、本発明1の酸化チタンをフルカ ラートナーとして使用した場合、可視光における透過性 が悪いと、OHPの投影像にかげりが生じ、鮮明なもの が得られない。

【0055】尚本発明における透過率の測定は島津製作 所製UV2200で行った。

【0056】次に、本発明2について説明する。

【0057】本発明2のトナーに含有される酸化チタン は、特定のカップリング剤を水系中で加水分解しながら 処理した、平均粒径0.01~0.2 μm、疎水化度4 0~80%の酸化チタンであり、本発明1同様に均質な 疎水化処理が行え、粒子同士の合一もなく、帯電の安定 化、流動性付与の点で極めて有効である。

【0058】本発明2に係る酸化チタンのカップリング 剤としては、本発明1の上配一般式(I)で表わされる カップリング剤が用いられる。但し、その処理量は、酸

くは3~40重量部である。

【0059】また、本発明2に係る酸化チタンの賭特性 (平均粒径、疎水化度、光透過率) は、本発明1の場合 と同様である。

【0060】本発明2において、酸化チタンの処理方法 としては、特に制約はないが、水系中で酸化チタンを機 械的に一次粒子径となるように分散しながら、カップリ ング剤と加水分解させて処理する方法が効果的であり、 溶剤を使用しない点でも好ましい。

【0061】トナーを重量平均粒径5~10 µmと小粒 10 径化した場合にも本発明(発明1及び2)の酸化チタン は好適である。トナーを小粒径化すると重量あたりの表 面積が増大し、摺擦による過剰帯電を生じやすくなる。 これに対して帯電を制御し、流動性を付与できる酸化チ タン微粒子の効果は大きい。

【0062】本発明に係るトナーには、荷電特性を安定 化するために荷電制御剤を配合しても良い。その際トナ 一の色調に影響を与えない無色又は淡色の荷電制御剤が 好ましい。その際の負荷電制御剤としては例えばアルキ ル置換サリチル酸の金属錯体(例えばジーtert-ブ 20 チルサリチル酸のクロム錯体又は亜鉛錯体) の如き有機 金属錯体が挙げられる。負荷電制御剤をトナーに配合す る場合には結着樹脂100重量部に対して0.1~10 重量部、好ましくは0.5~8重量部添加するのが良

【0063】本発明に係るトナーとキャリアを混合して 二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中 のトナー濃度として、2~12重量%、好ましくは3~ 9 重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃 度が2重量%以下では画像濃度が低く実用不可となり、 10 重量%を越えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、 現像剤の耐用寿命を短める。

【0064】本発明に使用される着色剤としては、公知 の染顔料、例えばフタロシアニンブルー、インダスレン ブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レー キレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマ ネントイエロー、ペンジジンイエロー等広く使用するこ とができる。その含有量としては、OHPフィルムの透 過性に対し敏感に反映するよう結着樹脂100重量部に* *対して12重量部以下であり、好ましくは0.5~9重 量部である。

12

【0065】本発明のトナーには必要に応じてトナーの 特性を損ねない範囲で添加剤を混合しても良いが、その ような添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸 亜鉛、ポリフッ化ピニリデンの如き滑剤、あるいは定着 助剤(例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロ ピレンなど)、有機樹脂粒子等がある。

【0066】本発明のトナーの製造にあたっては、熱口 ール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機によっ て構成材料を良く混練した後、機械的な粉砕、分級によ って得る方法、或は結着樹脂溶液中に着色剤等の材料を 分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、又は、 結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合した後、 この乳化懸濁液を重合させることによりトナーを得る重 合トナー製造法等それぞれの方法が応用できる。

【0067】本発明の着色剤含有樹脂粒子に使用する結 着物質としては、従来電子写真用トナー結着樹脂として 知られる各種の材料樹脂が用いられる。

【0068】例えば、ポリスチレン、スチレン・プタジ エン共重合体、スチレン・アクリル共重合体等のスチレ ン系共重合体、ポリエチレン、エチレン・酢酸ピニル共 重合体、エチレン・ピニルアルコール共重合体のような エチレン系共重合体、フェノール系樹脂、エポキシ系樹 脂、アクリルフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエ ステル樹脂、マレイン酸系樹脂等である。また、いずれ の樹脂もその製造方法等は特に制約されるものではな

【0069】これらの樹脂の中で、特に負帯電能の高い 30 ポリエステル系樹脂を用いた場合に本発明の効果は絶大 である。すなわち、ポリエステル系樹脂は、定着性にす ぐれ、カラートナーに適している反面、負帯電能が強く 帯電が過大になりやすいが、本発明の構成にポリエステ ル樹脂を用いると弊害は改善され、優れたトナーが得ら

【0070】特に、次式

[0071]

【化8】

H
$$(OR)_x - O \longrightarrow CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

(式中Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x, y はそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は 2~10である。) で代表されるピスフェノール誘導体 もしくは置換体をジオール成分とし、2 価以上のカルボ ン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステ ルとからなるカルボン酸成分(例えばフマル酸、マレイ 50 る二成分現像剤とする場合には、キャリア表面の被覆樹

ン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリ メリット酸、ピロメリット酸など)とを共縮重合したポ リエステル樹脂がシャープな溶融特性を有するのでより 好ましい。

【0072】本発明のトナーを用いてキャリアを使用す

脂として電気絶縁性樹脂を用いるが、トナー材料、キャリア芯材材料により適宜選択される。本発明においては、キャリア芯材表面との接着性を向上するために、少なくともアクリル酸(又はそのエステル)単量体およびメタクリル酸(又はそのエステル)単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体を含有することが必要である。特にトナー材料として、負帯電能の高いポリエステル樹脂粒子を用いた場合帯電を安定する目的でさらにスチレン系単量体との共重合体とすることが好ましく、スチレン系単量体の共重合重量比を5~70重量%とすること 10 が好ましい。

【0073】本発明に使用できるキャリア芯材の被覆樹脂用モノマーとしては、スチレン系モノマーとしては、例えばスチレンモノマー、クロロスチレンモノマー、αーメチルスチレンモノマー、スチレンークロロスチレンモノマーなどがあり、アクリル系モノマーとしては、例えばアクリル酸エステルモノマー(アクリル酸プチルモノマー、アクリル酸オクチルモノマー、アクリル酸フェニルモノマー、アクリル酸2エチルへキシルモノマー(メタクリル酸メチルモノマー、メタクリル酸エチルモノマー、メタクリル酸プチルモノマー、メタクリル酸プチルモノマー、メタクリル酸プチルモノマー、メタクリル酸プチルモノマー、メタクリル酸プチルモノマー、メタクリル酸プチルモノマー、メタクリル酸フェニルモノマー)などがある。

【0074】本発明に使用されるキャリア芯材(磁性粒子)としては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コパルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金又は酸化物などが使用できる。又、その製造方法として特別な制約はない。

【0075】次に本発明のトナーを使用して非磁性一成 30 分現像を行なう場合の画像形成装置の一例を説明する が、必ずしもこれに限定されるものではない。図1に、 潜像保持体上に形成された静電像を現像する装置を示 す。1は潜像保持体であり、潜像形成は図示しない電子 写真プロセス手段又は静電記録手段により成される。2 は現像剤担持体であり、アルミニウムあるいはステンレ ス等からなる非磁性スリーブからなる。非磁性一成分力 ラートナーはホッパー3に貯蔵されており、供給ローラ ー4により現像剤担持体上へ供給される。なお供給ロー ラー4は現像後の現像剤担持体上のトナーのはぎ取りも 40 行っている。現像剤担持体上に供給されたトナーは現像 剤塗付プレード5によって均一かつ薄層に塗付される。 現像剤塗付プレードと現像剤担持体との当接圧力は、ス リープ母線方向の線圧として、3~250g/cm、好 ましくは10~120g/cmが有効である。当接圧力 が3g/cmより小さい場合、トナーの均一塗付が困難 になり、トナーの帯電量分布がプロードになり、カブリ や飛散の原因となる。また当接圧力が250g/cmを 超えると、トナーに大きな圧力がかかるため、トナーど

しくない。当接圧力を3~250g/cmに調整することで小粒径トナー特有の凝集をほぐすことが可能になり、またトナーの帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。 現象対象はブレードは、 取気の極性にトナーを

になる。現像剤強付プレードは、所望の極性にトナーを 帯電するに適した摩擦帯電系列の材質のものを用いることが好ましい。

14

【0076】本発明においては、シリコンゴム、ウレタンゴム、スチレンープタジエンゴム等が好適である。さらにポリアミド樹脂等でコートしても良い。また導電性ゴム等を使用すれば、トナーが過剰に帯電するのを防ぐことができて好ましい。

【0077】なお、本発明で提案した、プレードにより 現像剤担持体上にトナーを薄層コートする系において は、充分な画像濃度を得るために、現像剤担持体上のトナー層の厚さを現像剤担持体と潜像保持体との対向空隙 長よりも小さくし、この空隙に交番電場を印加すること が必要である。すなわち、図1に示すパイアス電源6に より、現像剤担持体と潜像保持体間に交番電場又は交番 電場に直流電場を重量した現像パイアスを印加すること により、現像剤担持体上から潜像保持体上へのトナーの 移動を容易にし、さらに良質の画像を得ることができ る。

【0078】以下に本発明の測定法について述べる。

(1)トナー粒度測定:また、粒度分布については、種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

【0079】すなわち、測定装置としてはコールターカ ウンターTA-II型(コールター社製)を用い、個数 平均分布,体積分布を出力するインターフェイス(日科 機製)及びCX-1パーソナルコンピュータ(キヤノン 製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1 %NaCl水溶液を調製する。測定法としては前記電解 水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性 剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1 ~5m1加え、さらに測定試料を2~20mg加える。 試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分 散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型 により、アパチャーとして100μmアパチャーを用い て、トナーの体積、個数を測定して2~40μmの体積 分布と個数分布とを算出した。それから本発明に係ると ころの、体積分布から求めた重量基準の重量平均径(D 4) (各チャンネルの中央値をチャンネルごとの代表値 とする)、体積分布から求めた重量基準の粗粉量(1 6. 0 μm以上)、個数分布から求めた個数基準の微粉 個数 (5.04 μm以下) を求めた。

(2) 疎水化度測定:メタノール滴定試験は、疎水化された表面を有する酸化チタン微粉体の疎水化度を確認する実験的試験である。

超えると、トナーに大きな圧力がかかるため、トナーど 【0080】処理された酸化チタン微粉体の疎水化度を うしが凝集したり、あるいは粉砕されてしまうため好ま *50* 評価するために本明細書において規定される"メタノー

チタンBを得た。

15

ル滴定試験"は次の如く行う。供試酸化チタン微粉体 0.2gを容量250mlの三角フラスコ中の水50mlに添加する。メタノールをピューレットから酸化チタンの全量が湿潤されるまで滴定する。この際フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時撹拌する。その終点は酸化チタン微粉体の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノールおよび水の液状混合物中のメタノールの百分率として表わされる。

[0081]

【実施例】以下、実施例によって、本発明を詳細に説明 する。なお、本文における部数はすべて重量部を表わ す。

【0082】酸化チタンの製造例1~7は、実施例1~ 5及び比較例1~3に用いる酸化チタンを示す。

【0083】 (酸化チタンの製造例1) 親水性酸化チタン微粒子 (粒径0.05 μ m、BET120 m^2 /g) を水系中で混合機拌しながら、処理剤として、25 $^{\circ}$ に おける粘度が500センチストークスのジメチルボリシロキサンを水系中に分散させエマルジョンとしたもの を、固型分換算で酸化チタン微粒子の5部となるように、粒子が合一しないよう添加混合した後、乾燥、解砕し、疎水化度30%、平均粒径0.05 μ m、400nmにおける透過率が50%の酸化チタン微粒子Aを得た。

【0084】(酸化チタンの製造例2)酸化チタンA を、マントルヒーターで150℃に加温した3つロフラ スコロの一つに空の風せんをつけた中で攪拌し、酸化チ* *タン微粒子100部に対してn-C₈ H₁₇Si (OCH₈)₈)₈20部および酢酸5部をメタノールで5倍に希釈したものを滴下ロートで上部より滴下し、滴下終了後1時間攪拌を続け放置冷却後、疎水化度65%、平均粒径0.05μm、400nmにおける透過率57%の酸化

16

【0085】(酸化チタンの製造例3,4)製造例2に おいて、カップリング剤としてn-Cs H₁7Si (OC H₃) 3 20部および塩基としてメチルアミン5部を、

10 またn-C10 H21 Si (OCH3) 3 20部および半酸 5部を使用して、それぞれ疎水化度58%、平均粒径0.05μm、400nmにおける透過率63%の酸化 チタンCを、疎水化度67%、平均粒径0.05μm、400nmにおける透過率53%の酸化チタンDを得た。

【0086】(酸化チタンの製造例5)製造例1においてジメチルポリシロキサンを25部使用する以外は同様にして疎水化度55%、平均粒径0.05μm、400nmにおける透過率40%の酸化チタンEを得た。

【0087】(酸化チタンの製造例6)製造例2において10部のシランカップリング剤を使用する以外は同様にして、疎水化度41%、平均粒径0.05μm、400nmにおける透過率64%の酸化チタンFを得た。

【0088】(酸化チタンの製造例7)製造例2において酢酸を使用せず、他は同様にして疎水化度46%、平均粒径0.24μm、400nmにおける透過率11%の酸化チタンGを得た。

【0089】実施例1

プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を

縮合して得られたポリエステル樹脂

フタロシアニン顔料

ジーtertープチルサリチル酸のクロム錯塩

100部

4部 4部

をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、3本ロールミルで少なくとも2回以上溶融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約 $1\sim2$ mm程度に粗粉砕し、次いでエアージェット方式による微粉砕機で微粉砕した。さらに得られた微粉砕物を分級して本発明の粒度分布となるように $2\sim10~\mu$ mを選択し、着色剤含有樹脂粒子を得た。

【0090】この粒子に酸化チタンB0.5%をヘンシ 40 ェルミキサーで混合し、シアントナーとした。このシアントナーは、重量平均径が8.4 μ mであった。

【0091】メチルメタクリレート75%、プチルアクリレート25%からなる共重合体(重量平均分子量20万)を、重量平均粒径45 μ m、35 μ m以下4.2%、35 \sim 40 μ m9.5%、74 μ m以上0.2%の粒度分布を有するCu-Zn-Fe系フェライトキャリアに0.5%コーティングしたキャリアを得、上記トナー5部に対してこのキャリアを総量100部になるように混合し、現像剤とした。

【0092】この現像剤を用いて市販の普通紙カラー複写機(カラーレーザーコピア500、キヤノン製)にて現像コントラストを300Vに設定し、23℃/65%下で画出しを行なった。得られた画像はマクベスRD918型でSPIフィルターを使用して反射濃度測定を行なった(以後の画像濃度測定方法も同様)。この画像濃度は1.48と高く、カブリも全くない鮮明なものであった。また〇HP投影像も鮮明でにごりのないものであった。以後更に10,000枚のコピーを行なったがその間の濃度変動は0.09と小さく、カブリ、鮮明さも初期と同等のものが得られた。又低温低温下(20℃、10%RH)においても現像コントラストを300Vに設定し、画出しを行ったところ、画像濃度も1.44と高く、本発明により低温下での帯電量制御に効果のあったことを示唆している。

【0093】また、高温高湿下でも(30℃/80%) 同様に現像コントラストを300Vに設定し、画出しを 50 行ったところ、画像濃度も1.55と非常に安定で良好

な画像が得られた。

【0094】 更に23℃/60% RH、20℃/10%、30℃/80%、の各環境に1カ月放置後の初期画像においても、全く異常は認められなかった。

【0095】実施例2

実施例1の酸化チタンBのかわりに、酸化チタンCを使用する以外は実施例1と同様に行ったところ、30 $\mathbb{C}/80$ %下で画像濃度が1.50~1.56と若干高くなったものの良好な結果が得られた。

【0096】 実施例3

実施例1の酸化チタンBのかわりに酸化チタンDを使用する以外は実施例1と同様に行ったところ、20℃/10%下で画像濃度が1.38~1.44と若干低くなったが良好な結果が得られた。

【0097】実施例4

市販のカラー複写機(カラーレーザーコピア500、キャノン製)の現像器を図1に示すように改造し、キャリアを使用しない以外は実施例1と同様に3000枚の画出しを行ったところ、画像濃度は、

20℃/10%下で

1. 44~1. 47

23℃/65%下で

1. 49~1. 50

30℃/80%下で

1. 51~1. 57

と良好な結果が得られた。

【0098】実施例5

酸化チタンFを使用する以外は実施例1と同様に行った ところ、30℃/80%下で画像濃度が1.55~1. 68と高くなったものの良好な結果が得られた。

【0099】比較例1

実施例1の酸化チタンBのかわりに酸化チタンAを使用する以外は実施例1と同様に行ったところ、30℃/8 30 0%下で画像濃度が1.70と高くなり、カプリも若干認められた。

【0100】比較例2

実施例1の酸化チタンBのかわりに、酸化チタンEを使用する以外は実施例1と同様に行ったところ、30℃/80%下で1ケ月の放置によって、画像濃度が1.75と高くなり、カブリ、トナー飛散が若干認められた。

【0101】比較例3

実施例1の酸化チタンBのかわりに、酸化チタンGを使用する以外は実施例1と同様に行ったところ、流動性が 40 低下し、中間色の再現性が低下するとともに、OHP投影像の鮮明さが悪化した。

【0102】 実施例6

親水性酸化チタン微粒子(粒径 0.05μ m、BET120m²/g)を水系中で混合攪拌しながら、n-C8 H_{17} S1(OCHs)。を水系中に分散させエマルジョンとした処理剤を、酸化チタン微粒子に対して固型分で25重量%となるように粒子が合一しないように添加混合し、乾燥解砕して疎水化度70%、平均粒径0.05 μ m、400nmにおける透過率55%の酸化チタンを

得た。

【0103】この酸化チタン1.0%を、実施例1で得た着色剤含有樹脂粒子にヘンシェルミキサーで混合し、シアントナーとした。このシアントナーは重量平均径が8.2 μ mであった。

18

【0104】このトナー5部に対して、実施例1で用いたキャリアを総量100部になるように混合し、現像剤とした。

【0105】この現像剤を用いて実施例1と同様にして10 画出しを行なったところ、画像濃度は1.49と高く、カブリも全くない鮮明なものであった。また〇HP投影像も鮮明でにごりのないものであった。以後更に10,000枚のコピーを行なったがその間の濃度変動は0.09と小さく、カブリ、鮮明さも初期と同等のものが得られた。又低温低温下(20℃,10%RH)においても現像コントラストを300Vに設定し、画出しを行ったところ、画像濃度も1.45と高く、本発明により低温下での帯電量制御に効果のあったことを示唆している。

20 【0106】また、高温高温下でも(30%/80%) 同様に現像コントラストを300Vに設定し、画出しを 行ったところ、画像濃度も1.53と非常に安定で良好 な画像が得られた。

【0107】更に23℃/60%RH、20℃/10%、30℃/80%、の各環境に1カ月放置後の初期画像においても、全く異常は認められなかった。

【0108】 実施例7

実施例 6 の酸化チタンのかわりに、 $n-C_0$ $H_{13}-S_1$ $-(OCH_a)_a$ で処理した酸化チタン(疎水化度 6 0%、平均粒径 0.05 μ m、400 nmにおける透過率 6 0%)を使用する以外は実施例 6 と同様に行ったところ、30 $\mathbb{C}/8$ 0%下で画像濃度が 1.55 \sim 1.60 と若干高くなったものの良好な結果が得られた。

【0109】 実施例8

実施例 6 の酸化チタンのかわりに、 $n-C_{10}$ $H_{21}-S_{10}$ $I_{21}-S_{21}$ $I_{21}-S_{2$

【0110】 <u>実施例9</u>

【0111】実施例10

合し、乾燥解砕して疎水化度70%、平均粒径0.05 市販のカラー複写機(カラーレーザーコピア500、キ μ m、400nmにおける透過率55%の酸化チタンを 50 ヤノン製)の現像器を図1に示す様に改造し、キャリア

を使用しない以外は実施例6と同様にして3000枚の 画出しを行なったところ、画像濃度は、

20℃/10%下で

1. 46~1. 53

23℃/65%下で

1. 50~1. 55

30℃/80%下で

1. $52 \sim 1.58$

と良好な結果が得られた。 【0112】<u>比較例4</u>

実施例6の酸化チタンのかわりに、n-C₃ H₇ -Si - (OCH₃)₃ で処理した酸化チタン(疎水化度30%、平均粒径0.05 μm、40 nmにおける透過率5 100%)を使用する以外は実施例6と同様に行ったところ、30℃/80%で画像濃度が1.65~1.70と高くなりカプリも若干認められた。

【0113】比較例5

実施例6の酸化チタンのかわりに、n-C14H29-Si-(OCH3) s で処理した酸化チタン (疎水化度75%、平均粒径0.06μm、400nmにおける透過率35%) を使用する以外は実施例6と同様に行ったところ、20℃/10%下で画像濃度が1.30~1.40と低下し、ハイライトの再現性も若干低下し、OHP投 20 影像も鮮明さが若干低下した。

【0114】比較例6

実施例6において、酸化チタンを使用しない以外は実施 例6と同様にして行ったところ、流動性が不足し、大幅 な画質の低下を生じた。

【0115】比較例7

実施例 6 において、親水性酸化チタンを高温で焼結させ 0.3μ mの親水性酸化チタンを得た後、処理を行った酸化チタン(疎水化度 80%、平均粒400 mにおける透過率 400 mにおける透過率 400 mにおける透過率 400 mにが低下し、画質の低下を生じた。また、OHP投影像も貧弱なものであった。

20

0 [0116]

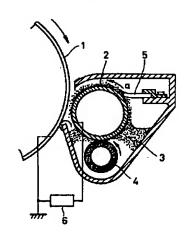
【発明の効果】本発明によれば、酸化微粒子の改良、特に特定の構造を有するカップリング剤で処理した酸化チタンを使用することによって、種々の環境での帯電安定化が図れ、また良好な流動性を示し、高画質化が達成される。

【図面の簡単な説明】

【図1】現像装置の一例を示した説明図である。 【符号の説明】

- 1 潜像保持体
- 0 2 現像剤担持体
 - 3 ホッパー
 - 4 供給ローラー
 - 5 現像剤塗布プレード
 - 6 電源

[図1]



THIS PAGE BLANK (USPTO)